

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-081481

(43)Date of publication of application : 12.04.1988

(51)Int.CI.

G03G 5/08

(21)Application number : 61-229387

(71)Applicant : MINOLTA CAMERA CO LTD

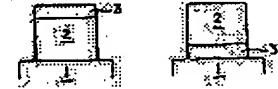
(22)Date of filing : 26.09.1986

(72)Inventor : IINO SHUJI
OSAWA MOCHIKIYO
YASUTOMI HIDEO

(54) PHOTOSENSITIVE BODY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide adequate transferability and excellent photoconductivity to the titled photosensitive body by using a hydrogenated amorphous carbon film contg. either of phosphorus atoms or boron atoms to form an electric charge transfer layer and using a hydrogenated or fluorinated amorphous silicon germanium film contg. either of phosphorus atoms or boron atoms to form an electric charge generating layer.



CONSTITUTION: This function sepn. type photosensitive body having the charge generating layer 3 and the charge transfer layer 2 is provided with the hydrogenated amorphous carbon film which is formed by glow discharge and the into which at least either of the phosphorus atoms or boron atoms are incorporated as the charge transfer layer 2 and the hydrogenated or fluorinated amorphous silicon germanium film which is likewise formed by the glow discharge and into which at least either of the phosphorus atoms or boron atoms are incorporated as the charge generating layer 3. High dark resistance and excellent electric charge transferability are thereby provided to the charge transfer layer 2 so that said layer can make contribution to bright attenuation. The carriers generated in the formed film are efficiently implanted into the charge generating layer 3 in the lamination constitution with the charge transfer layer 2 so that said layer can make adequate contribution to the bright attenuation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-81481

⑫ Int.Cl.

G 03 G 5/08

識別記号

105

府内整理番号

7381-2H

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全18頁)

④発明の名称 感光体

⑤特 願 昭61-229387

⑥出 願 昭61(1986)9月26日

⑦発明者 飯野 修 司 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内⑧発明者 大澤 以清 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内⑨発明者 保富 英雄 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内

⑩出願人 ミノルタカメラ株式会 社 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル

明細書

1. 発明の名称

感光体

2. 特許請求の範囲

電荷発生層と電荷輸送層とを有する機能分離型感光体において、該電荷輸送層は炭素原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化アモルファスカーボン膜であり、かつ、該電荷発生層は炭素原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化アモルファシリコンゲルマニウム膜或は炭素原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有してなる沸素化アモルファシリコンゲルマニウム膜であることを特徴とする感光体。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電荷発生層と電荷輸送層とを有する感光体に関する。

従来技術

カールソン法の発明以来、電子写真的応用分野

は著しい発展を経て、電子写真用感光体にも様々な材料が開発され実用化されてきた。

従来用いられて来た電子写真用感光体材料の主なものとしては、非晶質セレン、セレン砒素、セレンテルル、酸化カドミウム、酸化亜鉛、アモルファスシリコン等の無機物質、ポリビニルカルバゾール、金属フタロシアニン、ジスアゾ顔料、トリスアゾ顔料、ペリレン顔料、トリフェニルメタン化合物、トリフェニルアミン化合物、ヒドラゾン化合物、スチリル化合物、ピラゾリン化合物、オキサゾール化合物、オキサジアゾール化合物、等の有機物質が挙げられる。また、その構成形態としては、これらの物質を単体で用いる単層型構成、接着材中に分散させて用いるバインダー型構成、機能別に電荷発生層と電荷輸送層とを設ける複層型構成等が挙げられる。

しかしながら、従来用いられて来た電子写真用感光体材料にはそれぞれ欠点があった。その一つとして人体への有害性が挙げられるが、前述したアモルファスシリコンを除く無機物質においては、

何れも好ましくない性質を持つものであった。また、電子写真感光体が実際に複写機内で用いられるためには、帶電、露光、現像、転写、除電、清掃等の苛酷な環境条件に曝された場合においても、常に安定な性能を維持している必要があるが、前述した有機物質においては、何れも耐久性に乏しく、性能面での不安定要素が多くあった。

このような欠点を解消すべく、近年、有害性を改善し耐久性に富んだ材料として、グロー放電法により生成されるアモルファスシリコンの電子写真感光体への応用が進んで来ている。しかし、アモルファスシリコンは、原料としてシランガスを多量に必要とする反面、高価なガスであることから、出来上がった電子写真感光体も従来の感光体に比べ大幅に高価なものとなる。また、成膜速度が遅く、成膜時間の増大に伴い爆発性を有するシラン未分解生成物を粉塵状に発生する等、生産上の不都合も多い。また、この粉塵が製造時に感光層中に混入した場合には、画像品質に著しく悪影響を及ぼす。さらに、アモルファスシリコンは、

られ、即ちそれらの膜は通常のポリエチレン膜の如く $10^{16} \Omega \text{ cm}$ 程度の比抵抗を有する絶縁膜と考えられ、或は、少なくともそのような膜であるとの認識のもとに用いられていた。実際に電子写真感光体への用途にも同様の認識から、保護層、接着層、ブロッキング層もしくは絶縁層に限られており、所謂アンダーコート層もしくはオーバーコート層としてしか用いられていなかった。

例えば、特開昭59-28161号公報には、基板上にブロッキング層及び接着層としてプラズマ重合された網目構造を有する高分子層を設け、その上にアモルファスシリコン層を設けた感光体が開示されている。特開昭59-38753号公報には、基板上にブロッキング層及び接着層として酸素と窒素と炭化水素の混合ガスから生成される $10^{13} \sim 10^{15} \Omega \text{ cm}$ の高抵抗のプラズマ重合膜を $10 \text{ Å} \sim 100 \text{ Å}$ 設けた上にアモルファスシリコン層を設けた感光体が開示されている。特開昭59-136742号公報には、アルミ基板上に設けたアモルファスシリコン層内へ光照射時に

元来、比誘電率が高いため帯電性能が低く、複写機内で所定の表面電位に帯電するためには膜厚を厚くする必要があり、高価なアモルファスシリコン膜を長時間堆積させなくてはならない。

ところでアモルファスカーボン膜自体は、プラズマ有機重合膜として古くより知られており、例えばシェン (M. Shen) 及びベル (A. T. Bell) により、1973年発行のジャーナル・オブ・アプライド・ポリマー・サイエンス (Journal of Applied Polymer Science) 第17巻の第885頁乃至第892頁において、あらゆる有機化合物のガスから作製され得る事が、また、同著者により、1979年のアメリカンケミカルソサエティー (American Chemical Society) 発行によるプラズマポリマライゼーション (Plasma Polymerization) の中でもその成膜性が論じられている。

しかしながら従来の方法で作製したプラズマ有機重合膜は絶縁性を前提とした用途に限って用い

アルミ原子が拡散するのを防止するための保護層として $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 程度の炭素膜を基板表面に形成せしめた感光体が開示されている。特開昭60-63541号公報には、アルミ基板とその上に設けたアモルファスシリコン層との接着性を改善するために、接着層として $200 \text{ Å} \sim 2 \mu\text{m}$ のダイヤモンド状炭素膜を中间に設けた感光体が開示され、残留電荷の面から膜厚は $2 \mu\text{m}$ 以下が好ましいとされている。

これらの開示は、何れも基板とアモルファスシリコン層との間に、所謂アンダーコート層を設けた発明であり、電荷輸送性についての開示は全くなく、また、a-Si の有する前記した本質的問題を解決するものではない。

また、例えば、特開昭50-20728号公報には、ポリビニルカルバゾール-セレン系感光体の表面に保護層としてグロー放電重合によるポリマー膜を $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 設けた感光体が開示されている。特開昭59-214859号公報には、アモルファスシリコン感光体の表面に保護層とし

てステレンやアセチレン等の有機炭化水素モノマーをプラズマ重合させて5μm程度の膜を形成させる技術が開示されている。特開昭60-61761号公報には、表面保護層として、500Å~2μmのダイヤモンド状炭素薄膜を設けた感光体が開示され、透光性の面から膜厚は2μm以下が好ましいとされてている。特開昭60-249115号公報には、0.05~5μm程度の無定形炭素または炭質炭素膜を表面保護層として用いる技術が開示され、膜厚が5μmを越えると感光体活性に悪影響が及ぶとされている。

これらの開示は、何れも感光体表面に所謂オーバーコート層を設けた発明であり、電荷輸送性についての開示は全くなく、また、a-Siの有する前記した本質的問題を解決するものではない。

また、特開昭51-46130号公報には、ポリビニルカルバゾール系電子写真感光体の表面にグロー放電重合を行なって0.001~3μmのポリマー膜を形成せしめた電子写真感光板が開示されているが、電荷輸送性については全く言及さ

れてもアモルファスシリコンの光導電性を炭素原子により調整する事を目的としたものであり、また、アモルファスシリコン自体厚い膜を必要としている。

発明が解決しようとする問題点

以上のように、従来、電子写真感光体に用いられているプラズマ有機重合膜は所謂アンダーコート層もしくはオーバーコート層として使用されていて、それらはキャリアの輸送機能を必要としない膜であって、有機重合膜が絶縁性で有るとの判断にたって用いられている。従ってその膜厚も高々5μm程度の極めて薄い膜としてしか用いられず、キャリアはトンネル効果で膜中を通過するか、トンネル効果が期待できない場合には、現留電位の発生に関して事実上問題にならずに済む程度の薄い膜でしか用いられていない。また、従来、電子写真に用いられているアモルファスシリコン膜は所謂厚膜で使用されており、価格或は生産性等に、不都合な点が多い。

本発明者らは、アモルファスカーボン膜の電子

れていないし、a-Siの持つ前記した本質的問題を解決するものではない。

一方、アモルファスシリコン膜については、スピア(W. E. Spear)及びレコンバ(P. G. LeComber)により1976年発行のフィロソフィカル・マガジン(Philosophical Magazine)第33巻の第935頁乃至第949頁において、極性制御が可能な材料である事が報じられて以来、種々の光電子バイスへの応用が試みられて来た。感光体への応用に関しては、例えば、特開昭56-62254号公報、特開昭57-119356号公報、特開昭57-177147号公報、特開昭57-119357号公報、特開昭57-177146号公報、特開昭57-177148号公報、特開昭57-174448号公報、特開昭57-174449号公報、特開昭57-174450号公報、等に、炭素原子を含有したアモルファスシリコン感光体が開示されているが、

写真感光体への応用を検討しているうちに、本来絶縁性であると考えられていた水素化アモルファスカーボン膜が焼原子及び硼原子のうち少なくとも一方を含有せしめる事により、焼原子及び硼原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化或は非素化アモルファスシリコングルマニウム膜との積層においては電荷輸送性を有し、容易に好適な電子写真特性を示し始める事を見出した。その理論的解釈には本発明者においても不明確な点が多く詳細に亘り言及はできないが、焼原子及び硼原子のうち少なくとも一方を含有せしめた水素化アモルファスカーボン膜中に捕獲されている比較的不安定なエネルギー状態の電子、例えばπ電子、不对電子、残存フリーラジカル等が形成するバンド構造が、焼原子及び硼原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化或は非素化アモルファスシリコングルマニウム膜が形成するバンド構造と電導帯もしくは荷電子帯において近似したエネルギー準位を有するため、焼原子及び硼原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化

化或は非素化アモルファスシリコンゲルマニウム膜中で発生したキャリアが容易に焼原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有せしめた水素化アモルファスカーボン膜中へ注入され、さらに、このキャリアは前述の比較的不安定なエネルギー状態の電子の作用により焼原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有せしめた水素化アモルファスカーボン膜中を好適に走行し得るためと推定される。

本発明はその新たな知見を利用することにより、アモルファスシリコン感光体の持つ前述の如き本質的問題点を全て解消し、また従来とは全く使用目的も特性も異なる、有機プラズマ重合膜、特に焼原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化アモルファスカーボン膜を電荷輸送層として使用し、かつ、焼原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化或は非素化アモルファスシリコンゲルマニウムの薄膜を電荷発生層として使用した感光体を提供する事を目的とする。

ポン膜を設け、かつ、電荷発生層として同じくグロー放電により生成される焼原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化或は非素化アモルファスシリコンゲルマニウム膜を設けた事を特徴とする機能分離型感光体に関する。該電荷輸送層は、可視光もしくは半導体レーザー光付近の波長の光に対しては明確なる光導電性は有さないが、好適な輸送性を有し、さらに、耐電能、耐久性、耐候性、耐環境汚染性等の電子写真感光体性能に優れ、しかも透光性にも優れるため、機能分離型感光体としての積層構造を形成する場合においても極めて高い自由度が得られるものである。また、該電荷発生層は、可視光もしくは半導体レーザー光付近の波長の光に対して優れた光導電性を有し、しかも従来のアモルファスシリコン感光体に比べて極めて薄い膜厚で、その機能を活かす事ができるものである。

本発明においては、a-C膜を形成するために有機化合物ガス、特に炭化水素ガスが用いられる。該炭化水素における相状態は常温常圧において必

問題点を解決するための手段

即ち、本発明は、電荷発生層と電荷輸送層とを有する機能分離型感光体において、該電荷輸送層がプラズマ重合反応から生成される焼原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化アモルファスカーボン膜であり、かつ、焼原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化或は非素化アモルファスシリコンゲルマニウム膜であることを特徴とする感光体に関する（以下、本発明による電荷輸送層をa-C膜及び電荷発生層をa-Si膜と称する）。

本発明は、従来のアモルファスシリコン感光体においては、電荷発生層として優れた機能を有するアモルファスシリコンを、電荷発生能が無くても電荷輸送能さえあれば済む電荷輸送層としても併用していたため発生していたこれらの問題点を解決すべく成されたものである。

即ち、本発明は、電荷輸送層としてグロー放電により生成される焼原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化アモルファスカーボン膜を設け、かつ、電荷発生層として同じくグロー放電により生成される焼原子及び硼素原子のうち少なくとも一方を含有してなる水素化或は非素化アモルファスシリコンゲルマニウム膜を設けた事を特徴とする機能分離型感光体に関する。該電荷輸送層は、可視光もしくは半導体レーザー光付近の波長の光に対しては明確なる光導電性は有さないが、好適な輸送性を有し、さらに、耐電能、耐久性、耐候性、耐環境汚染性等の電子写真感光体性能に優れ、しかも透光性にも優れるため、機能分離型感光体としての積層構造を形成する場合においても極めて高い自由度が得られるものである。また、該電荷発生層は、可視光もしくは半導体レーザー光付近の波長の光に対して優れた光導電性を有し、しかも従来のアモルファスシリコン感光体に比べて極めて薄い膜厚で、その機能を活かす事ができるものである。

ずしも気相である必要はなく、加熱或は減圧等により溶融、蒸発、昇華等を経て気化しうるものであれば、液相でも固相でも使用可能である。

使用可能な炭化水素には種類が多いが、飽和炭化水素としては、例えは、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ベンタシン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン、ヘプタデカン、オクタデカン、ノナデカン、エイコサン、ヘンエイコサン、ドコサン、トリコサン、テトラコサン、ペンタコサン、ヘキサコサン、ヘプタコサン、オクタコサン、ノナコサン、トリアコントン、ドトリアコントン、ペンタトリアコントン、等のノルマルバラフィン並びに、イソブタン、イソベンタン、ネオベンタン、イソヘキサン、ネオヘキサン、2,3-ジメチルブタン、2-メチルヘキサン、3-エチルベンタン、2,2-ジメチルベンタン、2,4-ジメチルベンタン、3,3-ジメチルベンタン、トリブタン、2-メチルヘプタン、3-メチルヘブ

タン、2, 2-ジメチルヘキサン、2, 2, 5-ジメチルヘキサン、2, 2, 3-トリメチルベンタン、2, 2, 4-ドリメチルベンタン、2, 3, 3-トリメチルベンタン、2, 3, 4-トリメチルベンタン、イソナノン、等のイソパラフィン、等が用いられる。不飽和炭化水素としては、例えば、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペニン、2-ペニン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、テトラメチルエチレン、1-ヘブテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、等のオレフィン、並びに、アレン、メチルアレン、ブタジエン、ベニタジエン、ヘキサジエン、シクロペンタジエン、等のジオレフィン、並びに、オシメン、アロオシメン、ミルセン、ヘキサトリエン、等のトリオレフィン、並びに、アセチレン、ブタジイン、1, 3-ペニタジイン、2, 4-ヘキサジイン、メチルアセチレン、1-ブチン、2-ブチン、1-ペニン、1-ヘキシン、1-ヘブチン、1-オク

タン、1-ノニン、1-デシン、等が用いられる。脂環式炭化水素としては、例えば、シクロプロパン、シクロブタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、シクロノナン、シクロデカン、シクロウンデカン、シクロドデカン、シクロトリデカン、シクロテトラデカン、シクロペンタデカン、シクロヘキサデカン、等のシクロパラフィン並びに、シクロプロパン、シクロブテン、シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテン、シクロノネン、シクロデセン、等のシクロオレフィン並びに、リモネン、テルピノレン、フェランドレン、シルベストレン、ツエン、カレン、ビネン、ボルニレン、カンフェン、フェンチエン、シクロフェンチエン、トリシクレン、ビサボレン、ジンギベレン、クルクメン、フムレン、カジネンセスキベニヘン、セリキン、カリオフィレン、サンタレン、セドレン、カンホレン、フィロクラデン、ボドカルブレン、ミレン、等のテルペン並びに、ステロイド等が用いられる。芳香族炭化水素としては、例えば、ベ

ンゼン、トルエン、キシレン、ヘミメリテン、ブソイドクメン、メシチレン、ブレニテン、イソジュレン、ジュレン、ベンタメチルベンゼン、ヘキサメチルベンゼン、エデルベンゼン、プロビルベンゼン、クメン、ステレン、ビフェニル、テルフェニル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、ジベンジル、スチルベン、インデン、ナフタリン、テトラリン、アントラセン、フェナントレン、等が用いられる。

さらに、炭化水素以外でも、例えば、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、等炭素と成りうる化合物であれば使用可能である。

本発明におけるa-C膜中に含まれる水素原子の量はグロー放電を用いるというその製造面から必然的に定まるが、炭素原子と水素原子の総量に対して、概ね30乃至60原子%含有される。ここで、炭素原子並びに水素原子の膜中含量は、有機元素分析の常法、例えばONH分析を用いる事により知る事ができる。

本発明におけるa-C膜中に含まれる水素原子

の量は、成膜装置の形態並びに成膜時の条件により変化するが、例えば、基板温度を高くする、圧力を低くする、原料炭化水素ガスの希釈率を低くする、印加電力を高くする、交番電界の周波数を低くする、交番電界に重畠せしめた直流電界強度を高くする、等の手段、或は、これらの組合せ操作は、含有水素量を低くする効果を有する。

本発明における電荷輸送層としてのa-C膜の膜厚は、通常の電子写真プロセスで用いるためには、5乃至50μm、特に7乃至20μmが適当であり、5μmより薄いと、帶電電位が低いため充分な複写画像濃度を得ら事ができない。また、50μmより厚いと、生産性の面で好ましくない。このa-C膜は、高透光性、高暗抵抗を有するとともに電荷輸送性に富み、膜厚を上記の様に5μm以上としてもキャリアはトラップされる事無く輸送され明滅衰に寄与する事が可能である。

本発明における原料気体からa-C膜を形成する過程としては、原料気体が、直流、低周波、高周波、或はマイクロ波等を用いたプラズマ法によ

り生成されるプラズマ状態を経て形成される方法が最も好ましいが、その他にも、イオン化蒸着法、或はイオンビーム蒸着法等により生成されるイオン状態を経て形成されてもよいし、真空蒸着法、或はスパッタリング法等により生成される中性粒子から形成されてもよいし、さらには、これらの組み合わせにより形成されてもよい。

本発明においては炭素水素の他に、 α -C膜中に少なくとも窒素原子或は焼原子を添加するための原料として、窒素化合物或は焼化合物が用いられる。該窒素化合物或は焼化合物における相状態は常温常圧において必ずしも気相である必要はなく、加熱或は減圧等により溶融、蒸発、昇華等を経て気化しうるものであれば、液相でも固相でも使用可能である。窒素化合物或は焼化合物としては、例えば、ジボラン、ホスフィン等が用いられる。

本発明において化学的修飾物質として含有される窒素原子或は焼原子の量は、全構成原子に対して20000原子ppm以下である。ここで、

窒素原子或は焼原子の添加量を低くすることが可能である。

本発明においては、 α -Si膜を形成するためにシランガス、ジシランガス、或は、弗化シランガスが用いられる。また、化学的修飾物質として焼原子或は窒素原子を膜中に含有せしめるための原料ガスとして、ホスフィンガス或はジボランガスが用いられる。また、ゲルマニウム原子を含ませるために、ゲルマンガスが用いられる。

本発明における α -Si膜中に含有されるゲルマニウム原子の含有量は、シリコン原子とゲルマニウム原子との総和に対して、30原子%以下が好ましい。ここで、ゲルマニウム原子及びシリコン原子の含有率は、元素分析の常法、例えばオージェ分析により知る事ができる。ゲルマニウム原子の含有量は、膜形成時に流入するゲルマンガスの流量を増加する事により高くなる。ゲルマニウム原子の含有量が高くなるにつれ本発明感光体の長波長感度は向上し、短波長領域から長波長領域にまで幅広く露光源が選択され得るようになり好

い。窒素原子或は焼原子の膜中含有量は、元素分析の常法、例えばオージェ分析或はIMA分析により知る事が可能である。窒素原子或は焼原子を含まない場合には、好適な輸送性が確保されず、さらに、成膜後の経時劣化を招きやすくなる。一方、窒素原子或は焼原子の量が20000原子ppmを越える場合には、少量の添加では好適な輸送性を保証していた窒素原子或は焼原子が、逆に膜の低抵抗化を招く作用を示し、帯電能が低下してしまう。従って、本発明における窒素原子或は焼原子の添加量範囲は重要である。

本発明において化学的修飾物質として含有される窒素原子或は焼原子の量は、主に、プラズマ反応を行なう反応室への前述の窒素化合物或は焼化合物の導入量を増減することにより制御することが可能である。窒素化合物或は焼化合物の導入量を増大させれば、本発明による α -C膜中の窒素原子或は焼原子の添加量を高くすることが可能であり、逆に窒素化合物或は焼化合物の導入量を減少させれば、本発明による α -C膜中の

窒素原子或は焼原子の添加量を低くすることが可能である。

本発明において化学的修飾物質として含有される焼原子或は窒素原子の量は、全構成原子に対して20000原子ppm以下である。ここで焼原子或は窒素原子の膜中含有量は、元素分析の常法、例えばオージェ分析或はIMA分析により知る事ができる。焼原子或は窒素原子の膜中含有量が20000原子ppmより高い場合には、少量の添加では好適な輸送性、或は、活性制御効果を保証していた焼原子或は窒素原子が、逆に膜の低抵抗化を招く作用を示し、帯電能の低下を来たす。従って、本発明における焼原子或は窒素原子添加量の範囲は重要である。

本発明における α -Si膜中に含まれる水素原子或は弗素原子の量はグロー放電を用いるというその製造面から必然的に定まるが、シリコン原子

と水素原子或はシリコン原子と弗素原子の総量に對して、概ね10乃至35原子%含有される。ここで、水素原子或は弗素原子の膜中含量は、元素分析の常法、例えばONH分析、オージェ分析等を用いる事により知る事ができる。

本発明における電荷発生層としてのa-Si膜の膜厚は、通常の電子写真プロセスで用いるためには、0.1乃至5μmが適当であり、0.1μmより薄いと、光吸収が不十分となり充分な電荷発生が行なわれなくなり、感度の低下を招く。また、5μmより厚いと、生産性の面で好ましくない。このa-Si膜は電荷発生能に富み、さらに、本発明の最も特徴とするところのa-C膜との積層構成において効率よくa-C膜中に発生キャリアを注入せしめ、好適な明滅変に寄与する事が可能である。

本発明における原料気体からa-Si膜を形成する過程は、a-C膜を形成する場合と同様にして行なわれる。

本発明において化学的修飾物質として含有され

る焼原子或は碳素原子の量は、主に、プラズマ反応を行なう反応室への前述のホスフィンガス或はジボランガスの導入量を増減することにより制御することが可能である。ホスフィンガス或はジボランガスの導入量を増大させれば、本発明によるa-Si膜中の焼原子或は碳素原子の添加量を高くすることが可能であり、逆にホスフィンガス或はジボランガスの導入量を減少させれば、本発明によるa-Si膜中の焼原子或は碳素原子の添加量を低くすることが可能である。

本発明における感光体は、電荷発生層と電荷輸送層から成る機能分離型の構成とするのが最適で、該電荷発生層と該電荷輸送層の積層構成は、必要に応じて適宜選択することが可能である。

第1図は、その一形態として、導電性基板(1)上に電荷輸送層(2)と電荷発生層(3)を順次積層してなる構成を示したものである。第2図は、別の一形態として、導電性基板(1)上に電荷発生層(3)と電荷輸送層(2)を順次積層してなる構成を示したものである。第3図は、別の一形

態として、導電性基板(1)上に、電荷輸送層(2)と電荷発生層(3)と電荷輸送層(2)を順次積層してなる構成を示したものである。

感光体表面を、例えばコロナ帯電器等により正帯電した後、画像露光して使用する場合においては、第1図では電荷発生層(3)で発生した正孔が電荷輸送層(2)中を導電性基板(1)に向か走行し、第2図では電荷発生層(3)で発生した電子が電荷輸送層(2)中を感光体表面に向か走行し、第3図では電荷発生層(3)で発生した正孔が導電性基板側の電荷輸送層(2)中を導電性基板(1)に向か走行すると共に、同時に電荷発生層(3)で発生した電子が表面側の電荷輸送層(2)中を感光体表面に向か走行し、好適な明滅変に保証された静電潜像の形成が行なわれる。反対に感光体表面を負帯電した後、画像露光して使用する場合においては、電子と正孔の挙動を入れ代えて、キャリアーの走行性を解すればよい。第2図及び第3図では、画像露光用の照射光が電荷輸送層中を通過する事になるが、本発明による電

荷輸送層は透光性に優れることから、好適な潜像形成を行なうことが可能である。

第4図は、さらなる一形態として、導電性基板(1)上に電荷輸送層(2)と電荷発生層(3)と表面保護層(4)を順次積層してなる構成を示したものである。即ち第1図の形態に表面保護層を設けた形態に相当するが、第1図の形態では、最表面が耐湿性に乏しいa-Si膜で有ることから、多くの場合実用上の対湿度安定性を確保するために表面保護層を設けることが好ましい。第2図及び第3図の構成の場合、最表面が耐久性に優れたa-C膜であるため表面保護層を設けなくてよいが、例えば現像剤の付着による感光体表面の汚れを防止するような、複写機内の各種エレメントに対する整合性を調整する目的から、表面保護層を設けることもさらなる一形態と成りうる。

第5図は、さらなる一形態として、導電性基板(1)上に中間層(5)と電荷発生層(3)と電荷輸送層(2)を順次積層してなる構成を示したものである。即ち第2図の形態に中間層を設けた

特開昭63-81481(8)

形態に相当するが、第2図の形態では、導電性基板との接合面がa-Si膜である事から、多くの場合接着性及び注入阻止効果を確保するために中間層を設ける事が好ましい。第1図及び第3図の構成の場合、導電性基板との接合面が、接着性及び注入阻止効果に優れた、本発明による電荷輸送層であるため、中間層を設けなくてもよいが、例えば導電性基板の前処理方法のような、感光層形成以前の製造工程との整合性を調整する目的から、中間層を設けることもさらなる一形態と成りうる。

第6図は、さらなる一形態として、導電性基板(1)上に中間層(5)と電荷輸送層(2)と電荷発生層(3)と表面保護層(4)を順次積層してなる構成を示したものである。即ち第1図の形態に中間層と表面保護層を設けた形態に相当する。中間層と表面保護層の設置理由は前述と同様であり、従って第2図及び第3図の構成において中間層と表面保護層を設けることもさらなる一形態と成りうる。

本発明において中間層と表面保護層は、材料的

にも、製法的にも、特に限定を受けるものではなく所定の目的が達せられるものであれば、適宜選択することが可能である。本発明によるa-C膜を用いてもよい。但し、用いる材料が、例えば従来例で述べた如き絶縁性材料である場合には、残留電位発生の防止のため膜厚は5μm以下に留める必要がある。

本発明による感光体の電荷輸送層は、気相状態の分子を減圧下で放電分解し、発生したプラズマ雰囲気中に含まれる活性中性種あるいは荷電種を基板上に拡散、電気力、あるいは磁気力等により誘導し、基板上での再結合反応により固相として堆積させる、所謂プラズマ重合反応から生成される事が好ましい。

第7図は本発明に係わる感光体の製造装置を示し、図中(701)～(706)は常温において気相状態にある原料化合物及びキャリアガスを密封した第1乃至第6タンクで、各々のタンクは第1乃至第6調節弁(707)～(712)と第1乃至第6流量制御器(713)～(718)に接

続されている。図中(719)～(721)は常温において液相または固相状態にある原料化合物を封入した第1乃至第3容器で、各々の容器は気化のため第1乃至第3温調器(722)～(724)により与熱可能であり、さらに各々の容器は第7乃至第9調節弁(725)～(727)と第7乃至第9流量制御器(728)～(730)に接続されている。これらのガスは混合器(731)で混合された後、主管(732)を介して反応室(733)に送り込まれる。途中の配管は、常温において液相または固相状態にあった原料化合物が気化したガスが、途中で凝結しないように、適宜配置された配管加熱器(734)により、与熱可能とされている。反応室内には接地電極(735)と電力印加電極(736)が対向して設置され、各々の電極は電極加熱器(737)により与熱可能とされている。電力印加電極(736)には、高周波電力用整流器(738)を介して高周波電源(739)、低周波電力用整流器(740)を介して低周波電源(741)、ローパスフィル

タ(742)を介して直流電源(743)が接続されており、接続選択スイッチ(744)により周波数の異なる電力が印加可能とされている。反応室(733)内の圧力は圧力制御弁(745)により調整可能であり、反応室(733)内の減圧は、排気系選択弁(746)を介して、拡散ポンプ(747)、油回転ポンプ(748)、或は、冷却除外装置(749)、メカニカルブースターポンプ(750)、油回転ポンプ(748)により行なわれる。排ガスについては、さらに適當な除外装置(753)により安全無害化した後、大気中に排気される。これら排気系配管についても、常温において液相または固相状態にあった原料化合物が気化したガスが、途中で凝結しないように、適宜配置された配管加熱器(734)により、与熱可能とされている。反応室(733)も同様の理由から反応室加熱器(751)により与熱可能とされ、内部に配された電極上に導電性基板(752)が設置される。第7図において導電性基板(752)は接地電極(735)に固定して配さ

れているが、電力印加電極（736）に固定して配されてもよく、さらに双方に配されてもよい。

第8図は本発明に係わる感光体の製造装置の一形態を示し、反応室（833）内部の形態以外は、第7図に示した本発明に係わる感光体の製造装置と同様であり、付記された番号は、700番台のものを800番台に置き換えて解すればよい。第8図において、反応室（833）内部には、第7図における接地電極（735）を兼ねた円筒形の導電性基板（852）が設置され、内側には電極加熱器（837）が配されている。導電性基板（852）周囲には同じく円筒形状をした電力印加電極（836）が配され、外側には電極加熱器（837）が配されている。導電性基板（852）は、外部より駆動モータ（854）を用いて自転可能となっている。

感光体製造に供する反応室は、拡散ポンプにより予め 10^{-4} 乃至 10^{-6} Torr 程度にまで減圧し、真空度の確認と装置内部に吸着したガスの脱着を行なう。同時に電極加熱器により、電極並び

を勾配を持たせながら積層する事も可能である。反応時間により膜厚を測定し、所定の膜厚並びに積層構成に達したところで放電を停止し、本発明による感光体を得る。次いで、第1乃至第9調節弁を閉じ、反応室内を充分に排気する。ここで所望の感光体構成が得られる場合には反応室内の真空を破り、反応室より本発明による感光体を取り出す。更に所望の感光体構成において、電荷発生層或はオーバーコート層が必要とされる場合には、そのまま本装置を用いるか、或は同様に一旦真空を破り取り出して別装置に移してこれらの層を設け、本発明による感光体を得る。

以下実施例を挙げながら、本発明を説明する。

実施例1

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示す如き、導電性基板、電荷輸送層、電荷発生層をこの順に設けた本発明感光体を作製した。

電荷輸送層形成工程：

第7図に示すグロー放電分解装置において、まず、反応装置（733）の内部を 10^{-6} Torr

に電極に固定して配された導電性基板を所定の温度まで昇温する。導電性基板には、前述の如き感光体構成の中から所望の構成を得るために、必要であれば、予めアンダーコート層或は電荷発生層を設けて置いててもよい。アンダーコート層或は電荷発生層の設置には、本装置を用いてもよいし別装置を用いてもよい。次いで、第1乃至第6タンク及び第1乃至第3容器から、原料ガスを適宜第1乃至第9流量制御器を用いて定流量化しながら反応室内に導入し、圧力調節弁により反応室内を一定の減圧状態に保つ。ガス流量が安定化した後、接続選択スイッチにより、例えば高周波電源を選択し、電力印加電極に高周波電力を投入する。両電極間には放電が開始され、時間と共に基板上に固相の膜が形成される。a-SI膜或はa-C膜は、原料ガスを代える事により任意に形成可能である。放電を一旦停止し、原料ガス組成を変更した後、再び放電を再開すれば異なる組成の膜を積層する事ができる。また、放電を持续させながら原料ガス流量だけを徐々に代え、異なる組成の膜

程度の高真空にした後、第1調節弁（707）、及び第4調節弁（710）を解放し、第1タンク（701）より水素ガス、及び第4タンク（704）より水素ガスで0.16%に希釈したジボランガスを各々出力圧 1.0 kg/cm^2 の下で第1、及び第4流量制御器（713、及び716）内へ流入させた。同時に、第1容器（719）よりステレンガスを第1温調器（722）温度35℃のもと第7流量制御器（728）内へ流入させた。各流量制御器を用いて、水素ガスの流量を 40 sccm 、水素ガスで0.16%に希釈したジボランガスの流量を 10 sccm 、及びステレンガスの流量を 40 sccm となるように設定して、途中混合器（731）を介して、主管（732）より反応室（733）内へ流入した。各々の流量が安定した後に、反応室（733）内の圧力が 2.0 Torr となるように圧力調節弁（745）を調整した。一方、導電性基板（752）としては、縦50×横50×厚3mmのアルミニウム基板を用いて、予め200℃に加熱しておき、ガス流量

及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ (744) により接続しておいた低周波電源 (741) を投入し、電力印加電極 (736) に 150 Watt の電力を周波数 30 KHz の下で印加して約 1 時間 30 分プラズマ重合反応を行ない、導電性基板 (752) 上に厚さ 15 μm の a-C 膜を電荷輸送層として形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室 (733) 内を充分に排気した。

以上のようにして得られた a-C 膜につき有機元素分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して 47 原子% であった。また、IMA 分析より含有される窒素原子の量は全構成原子に対して 9.8 原子 ppm であった。

電荷発生層形成工程：

次いで、一部タンクを交換し、第 1 調節弁 (707)、第 2 調節弁 (708)、及び第 6 調節弁 (712) を解放し、第 1 タンク (701) から水素ガス、第 2 タンク (702) からゲルマンガ

ス、及び第 6 タンク (706) からシランガスを、出力圧 1 Kg/cm² の下で第 1、第 2、及び第 6 流量制御器 (713、714、及び 718) 内へ流入させた。同時に、第 4 調節弁 (710) を開放し、第 4 タンク (704) より水素ガスで 1.0 ppm に希釈されたジボランガスを、出力圧 1.5 Kg/cm² の下で第 4 流量制御器 (716) 内へ、流入させた。各流量制御器の目盛を調整して水素ガスの流量を 200 sccm、ゲルマンガスの流量を 6 sccm、シランガスの流量を 100 sccm、水素ガスで 100 ppm に希釈されたジボランガスの流量を 10 sccm に設定し、反応室 (733) 内に流入させた。各々の流量が安定した後に、反応室 (733) 内の圧力が 1.0 Torr となるように圧力調節弁 (745) を調整した。一方、a-C 膜が形成されている導電性基板 (752) は、240 °C に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、高周波電源 (739) より周波数 13.56 MHz の下で電力印加電極 (736) に 40 Watt の電力を印

加し、グロー放電を発生させた。この放電を 5 分間行ない、厚さ 0.3 μm の電荷発生層を得た。

得られた a-Si 膜につき、金属中 ONH 分析 (堀場製作所製 EMGA-1300)、オージェ分析、及び IMA 分析を行なったところ、含有される水素原子は全構成原子に対して 1.8 原子%、窒素原子は 1.0 原子 ppm、ゲルマニウム原子は 9.7 原子% であった。

特性：

得られた感光体を常用のカールソンプロセスの中で負帯電並びに正帯電で用いたところ次の如き性能が得られた。ここでは、正帯電時の測定値を括弧内に示すが、最高帯電電位は -5.90 V (+4.30 V) で有り、即ち、全感光体膜厚が 1.5.3 μm であることから 1 μm 当りの帯電能は 3.9 V/μm (2.8 V/μm) と極めて高く、このことから充分な帯電性能を有する事が理解された。

また、暗中にて V_{max} から V_{max} の 90% の表面電位にまで暗減衰するのに要した時間は約 1.5 秒 (約 10 秒) であり、このことから充分な電

荷保持性能を有する事が理解された。また、最高帯電電位に初期帯電した後、白色光を用いて最高帯電電位の 20% の表面電位にまで明滅衰せたところ必要とされた光量は 1.5 ルックス・秒 (1.1 ルックス・秒) であり、このことから充分な光感度性能を有する事が理解された。また、最高帯電電位に初期帯電した後、半導体レーザー光 (発光波長 780 nm) を用いて最高帯電電位の 20% の表面電位にまで明滅衰せたところ必要とされた光量は 8.2 erg/cm² (6.8 erg/cm²) であり、このことから充分な長波長光感度性能を有する事が理解された。

以上より、本例に示した本発明による感光体は、感光体として優れた性能を有するものである事が理解される。また、この感光体に対して常用のカールソンプロセスの中で、作像して転写したところ、鮮明な画像が得られた。

実施例 2

本発明に係わる製造装置を用いて、第 1 図に示す如き、導電性基板、電荷輸送層、電荷発生層を

この順に設けた本発明感光体を作製した。

電荷輸送層形成工程：

第7図に示すグロー放電分解装置において、まず、反応装置(733)の内部を 10^{-6} Torr程度の高真空にした後、第1調節弁(707)、第2調節弁(708)、及び第4調節弁(710)を開放し、第1タンク(701)より水素ガス、第2タンク(702)からエチレンガス、及び第4タンク(704)より水素ガスで60ppmに希釈したジボランガスを各々出力圧1.0Kg/cm²の下で第1、第2、及び第4流量制御器(713、714、及び716)内へ流入させた。各流量制御器を用いて、水素ガスの流量を60scm、水素ガスで60ppmに希釈したジボランガスの流量を20scm、及びエチレンガスの流量を60scmとなるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。各々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が1.8Torrとなるように圧力調節弁(745)を調整した。

(707)、第2調節弁(708)、及び第6調節弁(712)を開放し、第1タンク(701)から水素ガス、第2タンク(702)からゲルマンガス、及び第6タンク(706)からシランガスを、出力圧1Kg/cm²の下で第1、及び第6流量制御器(713、及び718)内へ流入させた。同時に、第4調節弁(710)を開放し、第4タンク(704)より水素ガスで100ppmに希釈されたホスフィンガスを、出力圧1.5Kg/cm²の下で第4流量制御器(716)内へ、流入させた。各流量制御器の目盛を調整して水素ガスの流量を200scm、ゲルマンガスの流量を6scm、シランガスの流量を100scm、水素ガスで100ppmに希釈されたホスフィンガスの流量を10scmに設定し、反応室(733)内に流入させた。各々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が0.8Torrとなるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、a-C膜が形成されている導電性基板(752)は、250℃に加熱しておき、ガス流量及

整した。一方、導電性基板(752)としては、幅50×横50×厚3mmのアルミニウム基板を用いて、予め220℃に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた高周波電源(739)を投入し、電力印加電極(736)に150Wattの電力を周波数13.56MHzの下で印加して約9時間プラズマ重合反応を行ない、導電性基板(752)上に厚さ15μmのa-C膜を電荷輸送層として形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を充分に排気した。

以上のようにして得られたa-C膜につき有機元素分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して41原子%であった。また、IMA分析より含有される窒素原子の量は全構成原子に対して21原子ppmであった。

電荷発生層形成工程：

次いで、一部タンクを交換し、第1調節弁(7

び圧力が安定した状態で、高周波電源(739)より周波数13.56MHzの下で電力印加電極(736)に40Wattの電力を印加し、グロー放電を発生させた。この放電を5分間行ない、厚さ0.3μmの電荷発生層を得た。

得られたa-Si膜につき、金属中ONH分析(堀場製作所製EMGA-1300)、オージェ分析、及びIMA分析を行なったところ、含有される水素原子は全構成原子に対して20原子%、焼原子は11原子ppm、グルマニウム原子は10原子%であった。

特性：

得られた感光体を常用のカールソンプロセスの中で負帯電並びに正帯電で用いたところ次の如き性能が得られた。ここでは、正帯電時の測定値を括弧内に示すが、最高帯電電位は-400V(+590V)であり、即ち、全感光体膜厚が1.5.3μmであることから1μm当りの帶電能は26V/μm(39V/μm)と極めて高く、このことから充分な帶電性能を有する事が理解された。

また、暗中にて V_{max} から V_{max} の 90% の表面電位にまで暗減衰するのに要した時間は約 10 秒（約 1.5 秒）であり、このことから充分な電荷保持性能を有する事が理解された。また、最高帯電電位に初期帶電した後、白色光を用いて最高帯電電位の 20% の表面電位にまで明滅させたところ必要とされた光量は 1.0 ルックス・秒（2.2 ルックス・秒）であり、このことから充分な光感度性能を有する事が理解された。また、最高帯電電位に初期帶電した後、半導体レーザー光（発光波長 780 nm）を用いて最高帯電電位の 20% の表面電位にまで明滅させたところ必要とされた光量は $6.5 \text{ erg}/\text{cm}^2$ ($16.3 \text{ erg}/\text{cm}^2$) であり、このことから充分な長波長光感度性能を有する事が理解された。

以上より、本例に示した本発明による感光体は、感光体として優れた性能を有するものである事が理解される。また、この感光体に対して常用のカラーリソプロセスの中で、作像して転写したところ、鮮明な画像が得られた。

応室（733）内へ流入した。各々の流量が安定した後に、反応室（733）内の圧力が 2.1 Torr となるように圧力調節弁（745）を調整した。一方、導電性基板（752）としては、縦 50 × 横 50 × 厚 3 mm のアルミニウム基板を用いて、予め 170°C に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ（744）により接続しておいた低周波電源（741）を投入し、電力印加電極（736）に 130 Watt の電力を周波数 400 kHz の下で印加して約 40 分間プラズマ重合反応を行ない、導電性基板（752）上に厚さ 15 μm の a-C 膜を電荷輸送層として形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室（733）内を充分に排気した。

以上のようにして得られた a-C 膜につき有機元素分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して 56 原子 % であった。また、IMA 分析より含有される窒素原子の量は全構成原子に対して 900 原子 p

実施例 3

本発明に係わる製造装置を用いて、第 1 図に示す如き、導電性基板、電荷輸送層、電荷発生層をこの順に設けた本発明感光体を作製した。

電荷輸送層形成工程：

第 7 図に示すグロー放電分解装置において、まず、反応装置（733）の内部を 10^{-6} Torr 程度の高真空にした後、第 1 調節弁（707）、第 2 調節弁（708）、及び第 4 調節弁（710）を解放し、第 1 タンク（701）より水素ガス、第 2 タンク（702）からブタジエンガス、及び第 4 タンク（704）より水素ガスで 1.2% に希釈したジボランガスを各々出力圧 $1.0 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の下で第 1、第 2、及び第 4 流量制御器（713、714、及び 716）内へ流入させた。各流量制御器を用いて、水素ガスの流量を 60 sccm、水素ガスで 1.2% に希釈したジボランガスの流量を 9 sccm、及びブタジエンガスの流量を 60 sccm となるように設定して、途中混合器（731）を介して、主管（732）より反

pm であった。

電荷発生層形成工程：

次いで、一部タンクを交換し、第 1 調節弁（707）、第 2 調節弁（708）、第 3 調節弁（709）、及び第 6 調節弁（712）を解放し、第 1 タンク（701）から水素ガス、第 2 タンク（702）から四弔化シランガス、第 3 タンク（703）からゲルマンガス、及び第 6 タンク（706）からシランガスを、出力圧 $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の下で第 1、第 2、第 3、及び第 6 流量制御器（713、714、715、及び 718）内へ流入させた。同時に、第 4 調節弁（710）を解放し、第 4 タンク（704）より水素ガスで 100 pm に希釈されたジボランガスを、出力圧 $1.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の下で第 4 流量制御器（716）内へ、流入させた。各流量制御器の目盛を調整して水素ガスの流量を 200 sccm、四弔化シランガスの流量を 50 sccm、ゲルマンガスの流量を 6 sccm、シランガスの流量を 50 sccm、及び水素ガスで 100 pm に希釈されたジボラ

ンガスの流量を 10 sccm となるように設定し、反応室(733)内に流入させた。各々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 0.9 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、a-C膜が形成されている導電性基板(752)は、 230°C で加熱しており、ガス流量及び圧力が安定した状態で、高周波電源(739)より周波数 13.56 MHz の下で電力印加電極(736)に 35 Watt の電力を印加し、グロー放電を発生させた。この放電を5分間行ない、厚さ $0.3\mu\text{m}$ の電荷発生層を得た。

得られたa-Si膜につき、金属中ONH分析(堀場製作所製EMGA-1300)、オージェ分析、及びIMA分析を行なったところ、含有される水素原子は全構成原子に対して 24 原子\% 、酸素原子は 10 原子 ppm 、弗素原子は 5 原子\% 、ゲルマニウム原子は 10.5 原子\% であった。

特性：

得られた感光体を常用のカールソンプロセスの中で負帯電並びに正帯電で用いたところ次の如き

長光感度性能を有する事が理解された。

以上より、本例に示した本発明による感光体は、感光体として優れた性能を有するものである事が理解される。また、この感光体に対して常用のカールソンプロセスの中で、作像して転写したところ、鮮明な画像が得られた。

実施例4

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示す如き、導電性基板、電荷輸送層、電荷発生層をこの順に設けた本発明感光体を作製した。

電荷輸送層形成工程：

第7図に示すグロー放電分解装置において、まず、反応装置(733)の内部を 10^{-6} Torr 程度の高真空中にした後、第1調節弁(707)、第2調節弁(708)、及び第4調節弁(710)を解放し、第1タンク(701)より水素ガス、第2タンク(702)からアセチレンガス、及び第4タンク(704)より水素ガスで 4500 ppm に希釈したジボランガスを各々出力圧 1.0 kPa/cm^2 の下で第1、第2、及び第4流量制御

性能が得られた。ここでは、正帯電時の測定値を括弧内に示すが、最高帯電電位は -590 V ($+440\text{ V}$)で有り、即ち、全感光体膜厚が $1.5.3\mu\text{m}$ であることから $1\mu\text{m}$ 当りの帯電能は $39\text{ V}/\mu\text{m}$ ($29\text{ V}/\mu\text{m}$)と極めて高く、このことから充分な帯電性能を有する事が理解された。また、暗中にて V_{max} から V_{max} の 90% の表面電位にまで暗滅衰するのに要した時間は約2.9秒(約20秒)であり、このことから充分な電荷保持性能を有する事が理解された。また、最高帯電電位に初期帯電した後、白色光を用いて最高帯電電位の 20% の表面電位にまで明滅衰させたところ必要とされた光量は $2.1\text{ lux}\cdot\text{s}$ ($1.2\text{ lux}\cdot\text{s}$)であり、このことから充分な光感度性能を有する事が理解された。また、最高帯電電位に初期帯電した後、半導体レーザー光(発光波長 780 nm)を用いて最高帯電電位の 20% の表面電位にまで明滅衰させたところ必要とされた光量は 11.0 ergs/cm^2 (7.6 ergs/cm^2)であり、このことから充分な長波

長光感度性能を有する事が理解された。

器(713、714、及び716)内へ流入させた。各流量制御器を用いて、水素ガスの流量を 10.5 sccm 、水素ガスで 4500 ppm に希釈したジボランガスの流量を 80 sccm 、及びアセチレンガスの流量を 45 sccm となるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。各々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 2.0 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、導電性基板(752)としては、縦 $50\times$ 横 $50\times$ 厚 3 mm のアルミニウム基板を用いて、予め 200°C で加熱しており、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた高周波電源(739)を投入し、電力印加電極(736)に 150 Watt の電力を周波数 13.56 MHz の下で印加して約2時間半プラズマ重合反応を行ない、導電性基板(752)上に厚さ $15\mu\text{m}$ のa-C膜を電荷輸送層として形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、

反応室(733)内を充分に排気した。

以上のようにして得られたa-C膜につき有機元素分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して34原子%であった。また、IMA分析より含有される窒素原子の量は全構成原子に対して8000原子ppmであった。

電荷発生層形成工程：

次いで、一部タンクを交換し、第1調節弁(707)、第2調節弁(708)、第3調節弁(709)、及び第6調節弁(712)を解放し、第1タンク(701)から水素ガス、第2タンク(702)から四弗化シランガス、第3タンク(703)からゲルマンガス、及び第6タンク(706)からシランガスを、出力圧 $1\text{kg}/\text{cm}^2$ の下で第1、第2、第3、及び第6流量制御器(713、714、715、及び718)内へ流入させた。同時に、第4調節弁(710)を解放し、第4タンク(704)より水素ガスで100ppmに希釈されたホスフィンガスを、出力圧1.

れる水素原子は全構成原子に対して26原子%、焼原子は13原子ppm、非素原子は5.6原子%、ゲルマニウム原子は9.8原子%であった。

特性：

得られた感光体を常用のカールソンプロセスの中で負帯電並びに正帯電で用いたところ次の如き性能が得られた。ここでは、正帯電時の測定値を括弧内に示すが、最高帯電電位は-630V(+530V)で有り、即ち、全感光体膜厚が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ であることから $1\text{ }\mu\text{m}$ 当りの帯電量は $4.1\text{ V}/\mu\text{m}$ ($3.5\text{ V}/\mu\text{m}$)と極めて高く、このことから充分な帯電性能を有する事が理解された。また、暗中にて V_{max} から V_{max} の90%の表面電位にまで暗減表するのに要した時間は約2.1秒(約1.0秒)であり、このことから充分な電荷保持性能を有する事が理解された。また、最高帯電電位に初期帯電した後、白色光を用いて最高帯電電位の20%の表面電位にまで明滅表せたところ必要とされた光量は $1.8\text{ ルックス}\cdot\text{秒}$ ($2.6\text{ ルックス}\cdot\text{秒}$)であり、このことから充

$5\text{ kg}/\text{cm}^2$ の下で第4流量制御器(716)内へ流入させた。各流量制御器の目盛を調整して水素ガスの流量を 200 sccm 、ゲルマンガスの流量を 6 sccm 、四弗化シランガスの流量を 5 Osecm 、シランガスの流量を 50 sccm 、水素ガスで 100 ppm に希釈されたホスフィンガスの流量を 10 sccm に設定し、反応室(733)内に流入させた。各々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が 0.8 Torr となるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、a-C膜が形成されている導電性基板(752)は、 240°C に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、高周波電源(739)より周波数 13.56 MHz の下で電力印加電極(736)に 40 Watt の電力を印加し、グロー放電を発生させた。この放電を5分間行ない、厚さ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ の電荷発生層を得た。

得られたa-SI膜につき、金属中ONH分析(堀場製作所製EMGA-1300)、オージェ分析、及びIMA分析を行なったところ、含有さ

分な光感度性能を有する事が理解された。また、最高帯電電位に初期帯電した後、半導体レーザー光(発光波長 780 nm)を用いて最高帯電電位の20%の表面電位にまで明滅表させたところ必要とされた光量は $10.3\text{ ergs}/\text{cm}^2$ ($14.1\text{ ergs}/\text{cm}^2$)であり、このことから充分な長波長光感度性能を有する事が理解された。

以上より、本例に示した本発明による感光体は、感光体として優れた性能を有するものである事が理解される。また、この感光体に対して常用のカールソンプロセスの中で、作像して転写したところ、鮮明な画像が得られた。

実施例5

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示す如き、導電性基板、電荷輸送層、電荷発生層をこの順に設けた本発明感光体を作製した。

電荷輸送層形成工程：

第7図に示すグロー放電分解装置において、まず、反応装置(733)の内部を 10^{-6} Torr 程度の高真空中にした後、第1調節弁(707)、

第2調節弁(708)、及び第4調節弁(710)を解放し、第1タンク(701)より水素ガス、第2タンク(702)からブタジングガス、及び第4タンク(704)より水素ガスで12%に希釈したジボランガスを各々出力圧1.0Kg/cm²の下で第1、第2、及び第4流量制御器(713、714、及び716)内へ流入させた。各流量制御器を用いて、水素ガスの流量を60sccm、水素ガスで12%に希釈したジボランガスの流量を20sccm、及びブタジングガスの流量を60sccmとなるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管(732)より反応室(733)内へ流入した。各々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が1.9Torrとなるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、導電性基板(752)としては、縦50×横50×厚3mmのアルミニウム基板を用いて、予め220℃に加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた低周波電源(7

括弧内に示すが、最高帯電電位は-860V(+310V)で有り、即ち、全感光体膜厚が1.5.3μmであることから1μm当りの帯電能は56V/μm(21V/μm)と極めて高く、このことから充分な帯電性能を有する事が理解された。また、暗中にてV_{max}からV_{max}の90%の表面電位にまで暗減衰するのに要した時間は約3.5秒(約10秒)であり、このことから充分な電荷保持性能を有する事が理解された。また、最高帯電電位に初期帯電した後、白色光を用いて最高帯電電位の20%の表面電位にまで明滅衰せたところ必要とされた光量は8.2ルックス・秒(1.4ルックス・秒)であり、このことから充分な光感度性能を有する事が理解された。

以上より、本例に示した本発明による感光体は、感光体として優れた性能を有するものである事が理解される。また、この感光体に対して常用のカールソンプロセスの中で、作像して転写したところ、鮮明な画像が得られた。

実施例6

41)を投入し、電力印加電極(736)に160Wattの電力を周波数400KHzの下で印加して約45分間プラズマ重合反応を行ない、導電性基板(752)上に厚さ15μmのa-C膜を電荷輸送層として形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を充分に排気した。

以上のようにして得られたa-C膜につき有機元素分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して40原子%であった。また、IMA分析より含有される窒素原子の量は全構成原子に対して2原子%であった。

電荷発生層形成工程:

次いで、実施例3と同様にして本発明による感光体の電荷発生層を形成した。

特性:

得られた感光体を常用のカールソンプロセスの中で負帯電並びに正帯電で用いたところ次の如き性能が得られた。ここでは、正帯電時の測定値を

本発明に係わる製造装置を用いて、第1図に示す如き、導電性基板、電荷輸送層、電荷発生層をこの順に設けた本発明感光体を作製した。

電荷輸送層形成工程:

第7図に示すグロー放電分解装置において、まず、反応装置(733)の内部を10⁻⁶Torr程度の高真空にした後、第1調節弁(707)、及び第4調節弁(710)を解放し、第1タンク(701)より水素ガス、及び第4タンク(704)より水素ガスで2000ppmに希釈したホスフィンガスを各々出力圧1.0Kg/cm²の下で第1、及び第4流量制御器(713、及び716)内へ流入させた。同時に、第1容器(719)よりミルセンガスを第1温調器(722)温度48℃のもと第7流量制御器(728)内へ流入させた。各流量制御器を用いて、水素ガスの流量を20sccm、水素ガスで2000ppmに希釈したホスフィンガスの流量を30sccm、及びミルセンガスの流量を20sccmとなるように設定して、途中混合器(731)を介して、主管

(732) より反応室(733)内へ流入した。各々の流量が安定した後に、反応室(733)内の圧力が1.2 Torrとなるように圧力調節弁(745)を調整した。一方、導電性基板(752)としては、縦50×横50×厚3mmのアルミニウム基板を用いて、予め200°Cに加熱しておき、ガス流量及び圧力が安定した状態で、予め接続選択スイッチ(744)により接続しておいた低周波電源(741)を投入し、電力印加電極(736)に150Wattの電力を周波数40KHzの下で印加して約3時間15分プラズマ重合反応を行ない、導電性基板(752)上に厚さ15μmのa-C膜を電荷輸送層として形成した。成膜完了後は、電力印加を停止し、調節弁を閉じ、反応室(733)内を充分に排気した。

以上のようにして得られたa-C膜につき有機元素分析を行なったところ、含有される水素原子の量は炭素原子と水素原子の総量に対して43原子%であった。また、IMA分析より含有される構成原子の量は全構成原子に対して290原子ppm

(1.2ルックス・秒)であり、このことから充分な光感度性能を有する事が理解された。また、最高帯電電位に初期帯電した後、半導体レーザー光(発光波長780nm)を用いて最高帯電電位の20%の表面電位にまで明滅表させたところ必要とされた光量は13.2ergs/cm²(7.0ergs/cm²)であり、このことから充分な長波長光感度性能を有する事が理解された。

以上より、本例に示した本発明による感光体は、感光体として優れた性能を有するものである事が理解される。また、この感光体に対して常用のカールソンプロセスの中で、作像して転写したところ、鮮明な画像が得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図乃至第6図は本発明感光体の構成を示す図面、第7図乃至第8図は本発明に係わる感光体の製造装置を示す図面である。

出願人 ミノルタカメラ株式会社

mであった。

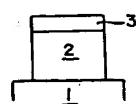
電荷発生層形成工程:

次いで、実施例1と同様にして本発明による感光体の電荷発生層を形成した。

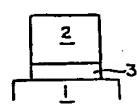
特性:

得られた感光体を常用のカールソンプロセスの中で負帯電並びに正帯電で用いたところ次の如き性能が得られた。ここでは、正帯電時の測定値を括弧内に示すが、最高帯電電位は-440V(+540V)で有り、即ち、全感光体膜厚が1.5.3μmであることから1μm当りの帯電能は29V/μm(35V/μm)と極めて高く、このことから充分な帯電性能を有する事が理解された。また、暗中にてV_{max}からV_{max}の90%の表面電位にまで暗減表するのに要した時間は約1.1秒(約1.5秒)であり、このことから充分な電荷保持性能を有する事が理解された。また、最高帯電電位に初期帯電した後、白色光を用いて最高帯電電位の20%の表面電位にまで明滅表させたところ必要とされた光量は2.6ルックス・秒

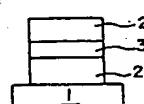
第1図



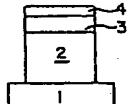
第2図



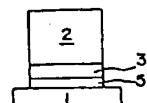
第3図



第4図

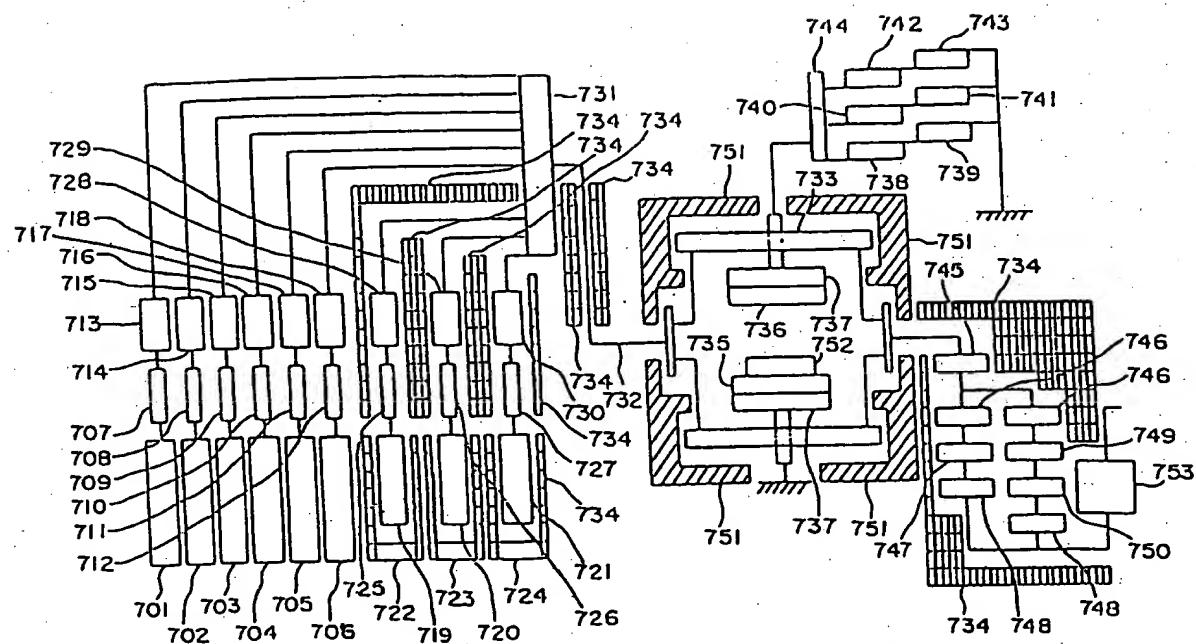


第5図

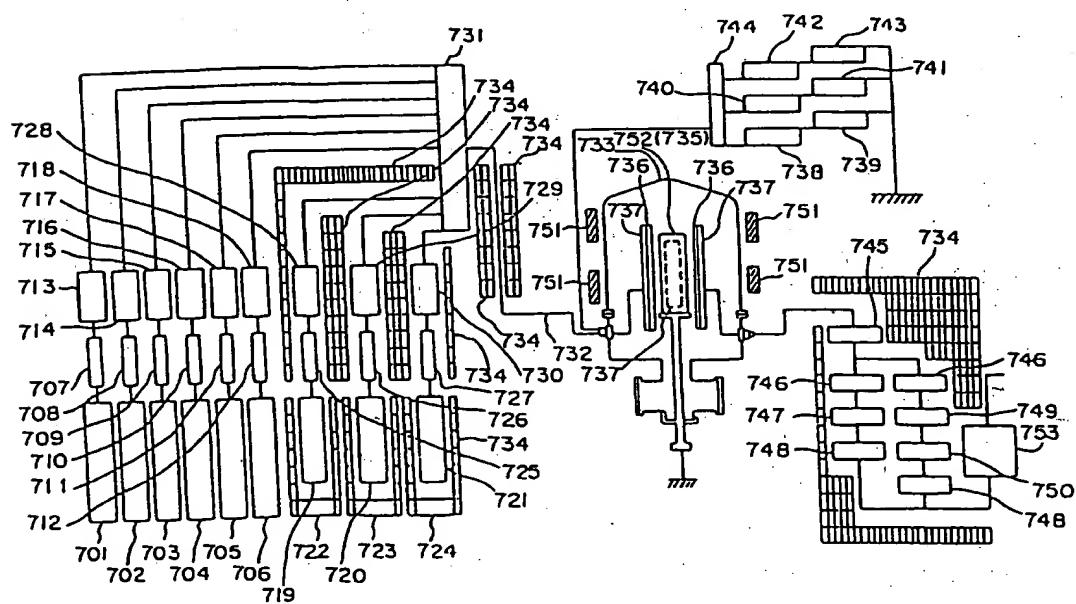


第6図

第 7 図



第 8 図



手 緒 初 正 書

昭和62年 10月21日

特許庁長官 小川邦夫殿

1. 事件の表示

昭和61年特許第61-229387号

2. 発明の名称

感光体

3. 税正をする者

事件との関係 出願人

住所 大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル

名称 (607) ミノルタカメラ株式会社

代表者 田嶋英雄

4. 税正命令の日付

自発補正

5. 補正の対象

図面

6. 補正の内容

図面第8図を「訂正第8図」の通り補正します。

訂正第8図

